

TNO-rapport  
PML 1997-A80

## Arbo-onderzoek kruitkisten 2

TNO Prins Maurits Laboratorium

Lange Kleiweg 137  
Postbus 45  
2280 AA Rijswijk

Telefoon 015 284 28 42  
Fax 015 284 39 63

Datum  
december 1997

Auteur(s)  
Drs. R. Eerligh  
Ing. F.R. Groeneveld

Rubricering  
Vastgesteld door : A.J. Böhmer  
Vastgesteld d.d. : 4 november 1997  
(Deze rubricering wijzigt niet)

Titel : Ongerubriceerd  
Managementuitreksel : Ongerubriceerd  
Samenvatting : Ongerubriceerd  
Rapporttekst : Ongerubriceerd  
Bijlagen A - C : Ongerubriceerd

Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden  
vermenigvuldigd en/of openbaar  
gemaakt door middel van druk, foto-  
kopie, microfilm of op welke andere  
wijze dan ook, zonder voorafgaande  
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd  
uitgebracht, wordt voor de rechten en  
verplichtingen van opdrachtgever en  
opdrachtnemer verwezen naar de  
Algemene Voorwaarden voor Onder-  
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel  
de betreffende terzake tussen de  
partijen gesloten overeenkomst.  
Het ter inzage geven van het  
TNO-rapport aan direct belang-  
hebbenden is toegestaan.

Exemplaar nr. : 12  
Oplage : 23  
Aantal pagina's : 21 (incl. bijlagen,  
excl. RDP & distributielijst)  
Aantal bijlagen : 3

© 1997 TNO

TNO Prins Maurits Laboratorium is onderdeel  
van de hoofdgroep TNO Defensieonderzoek  
waartoe verder behoren:

TNO Fysisch en Elektronisch Laboratorium  
TNO Technische Menskunde



DTIC QUALITY INSPECTED 3

### DISTRIBUTION STATEMENT A

Approved for public release;  
Distribution Unlimited

Nederlandse Organisatie voor toegepast-  
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

19980413 144

## Managementuittreksel

Titel : Arbo-onderzoek kruitkisten 2  
Auteur(s) : Drs. R. Eerligh en Ing. F.R. Groeneveld  
Datum : december 1997  
Opdrachtnr. : A96KL418  
Rapportnr. : PML 1997-A80

In opdracht van de Koninklijke Landmacht werd een onderzoek uitgevoerd naar de samenstelling van de dampfase in munitiekisten met kardoeszakken. Aanleiding tot het onderzoek waren hoofdpijnklaften die gemeld werden door medewerkers die in het Munitie Magazijnen Complex te Ruinen betrokken waren bij controlewerkzaamheden aan de kisten met kardoesladingen. De metingen aan de kruitkisten werden verricht op het Munitie Magazijnen Complex te Veenhuizen.

In de munitiekisten met kardoeszakken werden met behulp van kleurindicatiebuisjes relatief hoge concentraties koolmonoxide van meer dan 1500 ppm (0,15 vol.%) gemeten. Deze concentraties liggen aanzienlijk hoger dan de MAC-waarde van 150 ppm voor een blootstelling gedurende 15 minuten.

Na het openen van de munitiekist zal er snel een verdunning optreden van het gas in de kist. Hoe snel deze verdunning optreedt en hoelang de medewerkers aan welke concentraties koolmonoxide worden blootgesteld, kan aan de hand van deze metingen niet vastgesteld worden. Daarvoor dienen persoonsgebonden metingen verricht te worden tijdens de daadwerkelijke uitvoering van de werkzaamheden. Wel is het duidelijk dat de medewerkers iedere keer bij het openen van een munitiekist worden onderworpen aan een wolk giftig gas. Koolmonoxide kan bij een concentratie van meer dan 200 ppm gedurende 2 à 3 uur serieuze hoofdpijnklaften veroorzaken.

De organische verbindingen, die afgevangen waren op de adsorptiebuisen, werden op het laboratorium thermisch gedesorbeerd en geanalyseerd met behulp van een gaschromatograaf-massaspectrometer-combinatie (GC-MS).

In de dampfase van alle kruitkisten werden relatief grote hoeveelheden diethylether aangetroffen. Daarnaast waren een grote verscheidenheid aan organische verbindingen in kleinere hoeveelheden aanwezig; aldehyden, esters, ketonen, een aantal terpenen en andere alifatische en aromatische koolwaterstoffen. Bij enkele lotnummers werd een organische chloorverbinding, trichloorethyleen, aangetroffen. De hoeveelheden van deze verbindingen in de dampfase van de munitiekisten waren gering; alleen in het extract van een lotnummer werd een grotere hoeveelheid van het carcinogene benzeen aangetroffen.

Van elk lotnummer werden monsters genomen van het karton, de kardoeszak, het papier met vilt (indien aanwezig) en het kruit uit de munitiekist. Van de materialen uit eenzelfde kist werd steeds een extract in acetonitril gemaakt.

Bij de analyse van de extracten werden in alle gevallen de kruitcomponenten 2,4-dinitrotolueen, difenylamine en dibutylftalaat aangetroffen. Deze kruitcomponenten zijn waarschijnlijk afkomstig uit fijne kruitdeeltjes die op en in de kardoeszak aanwezig waren. Daarnaast werden in de extracten onder andere pentachloorfenol aangetroffen. Er werd geen verder onderzoek uitgevoerd naar de afzonderlijke materialen uit de kruitkisten. Het is dan ook niet precies aan te geven uit welk materiaal de aangetroffen verbindingen afkomstig zijn.

Aangeraden wordt in verband met de relatief hoge concentratie aan koolmonoxide een munitiekist met kardoeszakken alleen onder omstandigheden met afdoende ventilatie of afzuiging te openen.

Gezien de aanwezigheid van giftige chemische verbindingen die via de huid in het menselijk lichaam worden opgenomen, verdient het aanbeveling de materialen uit de munitiekist met handschoenen te hanteren.

Opgemerkt moet worden dat een onderzoek naar de samenstelling van de dampfase in munitiekisten met kardoeszakken ook in 1996 heeft plaatsgevonden (TNO-rapport PML 1996-A98). Bij dat onderzoek, dat eveneens naar aanleiding van hoofdpijnlachten werd uitgevoerd, werden ook relatief hoge concentraties koolmonoxide in de munitiekisten aangetroffen.

## Samenvatting

Naar aanleiding van hoofdpijnlachten van medewerkers die betrokken waren met de controle van munitiekisten met kardoeszakken, werd een onderzoek uitgevoerd naar de samenstelling van de dampfase in die kisten.

In de munitiekisten werden met behulp van kleurindicatiebuisjes relatief hoge concentraties koolmonoxide van meer dan 1500 ppm (0,15 vol.%) gemeten. Deze concentraties liggen aanzienlijk hoger dan de MAC-waarde van 150 ppm voor een blootstelling gedurende 15 minuten.

Na het openen van de munitiekist zal er snel een verdunning optreden van het gas in de kist. Hoe snel deze verdunning optreedt en hoelang de medewerkers aan welke concentraties koolmonoxide worden blootgesteld, kan aan de hand van deze metingen niet vastgesteld worden.

De organische verbindingen, die afgevangen waren op de adsorptiebuisen, werden op het laboratorium thermisch gedesorbeerd en geanalyseerd met behulp van een gaschromatograaf-massaspectrometer-combinatie (GC-MS). In de dampfase van alle kruitkisten werden relatief grote hoeveelheden diethylether aangetroffen. Daarnaast waren een grote verscheidenheid aan organische verbindingen in kleinere hoeveelheden aanwezig; aldehyden, esters, ketonen, een aantal terpenen en andere alifatische en aromatische koolwaterstoffen. Bij enkele lotnummers werd een organische chloorverbinding, trichloorethyleen, aangetroffen. De hoeveelheden van deze verbindingen in de dampfase van de munitiekisten waren gering.

Van elk lotnummer werden monsters genomen van het karton, de kardoeszak, het papier met vilt (indien aanwezig) en het kruit uit de munitiekist. Van de materialen uit eenzelfde kist werd steeds een extract in acetonitril gemaakt. Bij de analyse van de extracten werden in alle gevallen de kruitcomponenten 2,4-dinitrotolueen, difenylamine en dibutylftalaat aangetroffen. Deze kruitcomponenten zijn waarschijnlijk afkomstig uit fijne kruitdeeltjes die op en in de kardoeszak aanwezig waren. Daarnaast werden in enkele extracten onder andere pentachloorfenol aangetroffen.

Aangeraden wordt in verband met de relatief hoge concentratie aan koolmonoxide een munitiekist met kardoeszakken alleen onder omstandigheden met afdoende ventilatie of afzuiging te openen.

Gezien de aanwezigheid van giftige chemische verbindingen die via de huid in het menselijk lichaam worden opgenomen, verdient het aanbeveling de materialen uit de munitiekist met handschoenen te hanteren.

## Inhoud

Managementuittreksel .....	2
Samenvatting .....	4
1      Inleiding .....	6
2      Munitiekisten .....	7
3      Uitvoering .....	8
4      Resultaten.....	10
5      Opmerkingen.....	13
6      Conclusies .....	15
7      Aanbevelingen .....	16
8      Referenties .....	17
9      Ondertekening.....	18
Bijlagen:	
A      Chromatogram van de organische verbindingen na thermo- desorptie van de adsorptiebuis	
B      Chromatogram van de organische verbindingen in het extract van de materialen uit de munitiekist	
C      MAC-waarde	

## 1 Inleiding

In opdracht van de Koninklijke Landmacht, 710 Speciale Eenheid Bevoorradingsdienstgoederen sectie IL/Bur IMA, werd een onderzoek uitgevoerd naar de samenstelling van de dampfase in munitiekisten met kardoeszakken. Aanleiding tot het onderzoek waren hoofdpijnlachten die gemeld werden door zeven van de dertien medewerkers die in het Munitie Magazijnen Complex te Ruinen betrokken waren bij controlewerkzaamheden aan de kisten met kardoeszakken. Bij één persoon werd huidirritatie vastgesteld. De oorzaak van deze verschijnselen werd toegeschreven aan stoffen die vrijkwamen tijdens het openen van de kisten en het omkisten van de inhoud.

Volgens de medewerkers werden op een werkdag rond de 80 kisten gecontroleerd. In de werkplaats werden daarbij 20 kisten op een rollerbank geplaatst en min of meer gelijktijdig geopend. De kardoesladingen in de kist werden op de werktafel geplaatst, geïnspecteerd en vervolgens weer teruggeplaatst in nieuwe kisten. Deze kisten werden opnieuw verzegeld. De werkzaamheden aan munitiekisten met kardoesladingen zouden gedurende het onderzoek gestaakt zijn.

De metingen aan de kruitkisten werden verricht op het Munitie Magazijnen Complex te Veenhuizen. Daarbij werden de volgende verbindingen in de kist bemonsterd en (ter plaatse of in het laboratorium) geanalyseerd: koolmonoxide, stikstof-oxiden en organische verbindingen in de dampfase. Daarnaast werden van elk lotnummer monsters genomen van het karton uit de kist, de kardoeszak, het papier met vilt (indien aanwezig) en het kruit.

Opgemerkt moet worden dat een onderzoek naar de samenstelling van de dampfase in kisten met kardoeszakken ook in 1996 heeft plaatsgevonden (TNO-rapport PML 1996-A98 [1]). Bij dat onderzoek, dat eveneens naar aanleiding van hoofdpijnlachten werd uitgevoerd, werden relatief hoge concentraties koolmonoxide in de munitiekisten aangetroffen.

## 2 Munitiekisten

De onderzochte stalen munitiekisten met de kardoeszakken hadden afmetingen van ongeveer 0,6 x 0,16 x 0,5 m. De kisten waren gesloten en verzegeld. Aan de onderzijde van de kisten bevond zich een ontluchtingsventiel. De kisten waren gevuld met kardoeszakken met kruit en kartonnen kokers met een ontsteekclading (zwart buskruit). De open ruimtes in de kist waren opgevuld met karton. Het volume van de kist bedroeg circa 48 liter.

De kruitkisten, die onderzocht werden, hadden de volgende registratienummers:

- lot Z 4092      code 4411-09-692;
- lot PB 55-26    code 4411-09-126;
- lot RP 54-13    code 4411-09-213;
- lot TE 55-4     code 4411-09-404;
- lot TPA 1-23    code 4411-09-552;
- lot RYF 2-1     code 4411-09-331.

Van de munitiekisten was ter plaatse niet bekend wanneer ze voor het laatst waren geopend. Van een van de twee kisten met lot TPA 1-23 was de verwachting dat deze de afgelopen periode was geopend; dit was gebaseerd op de aanwezigheid van een kunststof zegel.

### 3 Uitvoering

Op vrijdag 3 oktober 1997 werden in gebouw 113 van het Munitie Magazijnen Complex te Veenhuizen luchtmonsters genomen uit de munitiekisten. Van elk lot werden twee kisten bemonsterd.

Voor het nemen van een luchtmonster werd het ontluchtingsventiel van de kist verwijderd. In de opening werd een kunststof slangaansluiting geplaatst. Deze sloot volledig aan op de opening van de kist. Via de slangaansluiting werden luchtmonsters genomen. Door de monsternamen ontstond een onderdruk in de kist. De volgorde voor het meten van de componenten was telkens dezelfde: eerst koolmonoxide, vervolgens twee metingen met een tenax adsorptiebuis en tenslotte de metingen van stikstofdioxide ( $\text{NO}_2$ ) en stikstofdioxide ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ).

Koolmonoxide werd bemonsterd met behulp van een kleurindicatiebuisje. De lucht werd met een automatische balgpomp (Dräger, type Accuro 2000) door de indicatiebuis gezogen.

Op dezelfde wijze werden stikstofdioxide en stikstofoxiden gemeten met een indicatiebuisje. De hoeveelheid stikstofmonoxide (NO) komt overeen met het verschil van de meetwaarden van  $\text{NO}_x$  en  $\text{NO}_2$ . De onnauwkeurigheid van de indicatiebuisjes is volgens opgave van de fabrikant 15%. In tabel 1 staan de gegevens van de gebruikte indicatiebuisjes vermeld.

Tabel 1: Gegevens van de gebruikte indicatiebuisjes.

Indicatiebuis	Component	Type	Meetbereik bij n pompslagen (ppm)*	
Dräger	CO	5/a	n = 2	100 - 700
Dräger	$\text{NO}_2$	0.5/c	n = 5	0,5 - 10
Dräger	$\text{NO}_x$	0.5/a	n = 5	0,5 - 10

\* 1 Pompslag komt overeen met 100 ml lucht.

De organische verbindingen in de dampfase werden afgevangen op een glazen absorptiebuis gevuld met 100 mg Tenax TA (mesh 20-35). De lucht werd met behulp van een constant-debiet pompje (Dupont, type P4Lc) met een debiet van 0,1 l/min door de buis gezogen. Er werden twee monsters genomen met bemonsteringstijden van respectievelijk 1 en 5 minuten. De twee bemonsteringstijden werden toegepast in verband met mogelijke onder- of overbelading van de adsorptiebuis.

De organische verbindingen, die afgevangen waren op de adsorptiebuizen, werden op het laboratorium thermisch gedesorbeerd en geanalyseerd met behulp van een gaschromatograaf-massaspectrometer-combinatie (GC-MS). Daarmee kunnen de componenten van elkaar worden gescheiden en geïdentificeerd. De concentraties van de belangrijkste organische verbindingen werden geschat bepaald op basis van de piekintensiteit in het chromatogram.



Voorts werden van elk lotnummer monsters genomen van:

- dik karton (grijs);
- golfkarton (grijs);
- vilt tussen 2 lagen pakpapier (alleen bij lot PB 55-26, RP 54-13 en TE 55-4);
- materiaal van de kardoeszak;
- kruitkorrels (circa 5 g).

Van deze materialen werd een extract in acetonitril gemaakt, met dien verstande dat stukjes van alle artikelen uit dezelfde munitiekist, tegelijk werden geëxtraheerd. Dit om enerzijds na te gaan of er 'vreemde' verbindingen werden aangetroffen, en anderszins om het aantal analyses enigszins te beperken.

De extracties werden uitgevoerd door aan het in kleine stukjes geknipte materiaal in een glazen kolf acetonitril toe te voegen en het geheel gedurende circa 16 uur op een schudapparaat bij 144 omw/min te schudden. Zie voor het overzicht van de bemonsterde hoeveelheden tabel 2.

De extracten werden na affiltreren geanalyseerd met behulp van de gaschromatograaf-massaspectrometer-combinatie (GC-MS).

Tabel 2: *Hoeveelheid van het geëxtraheerd materiaal uit de kisten (in g) en het extractiemiddel acetonitril (in ml).*

Materiaal	Lotnummer					
	Z 4092	PB 55-26	RP 54-13	TE 55-4	TPA 1-23	RYF 2-1
Kardoeszak	0,296	0,149	0,161	0,126	0,263	0,228
Karton	0,764	0,799	0,877	0,599	1,115	0,902
Golfkarton	0,205	0,281	0,178	0,168	0,451	0,177
Vilt	-	1,138	0,868	0,776	-	-
Pakpapier	-	0,108	0,093	0,139	-	-
Acetonitril	10	20	20	20	10	10

## 4 Resultaten

In tabel 3 staan de resultaten vermeld van de hoeveelheden koolmonoxide en stikstofoxiden die met behulp van kleurindicatiebuisjes gemeten zijn in de gasfase van de kruitkisten. Uit de tabel blijkt dat in de kisten een relatief hoge concentratie koolmonoxide werd gemeten van meer dan 1500 ppm (0,15 vol.%). De hoeveelheid stikstofoxiden bleek gering; er werden waarden gemeten van rond de detectiegrens (0,2 ppm) tot 1 ppm. Stikstofdioxide kon niet aangetoond worden. Uit het afwezig zijn van stikstofdioxide kan geconcludeerd worden dat het stikstofoxide in de vorm van stikstofmonoxide (NO) aanwezig zal zijn.

De concentraties aan stikstofoxiden waren lager dan verwacht. Dit zou verklaard kunnen worden door de aanwezigheid van de zakjes met de ontsteeklading (zwart buskruit). Het kool van het kruit kan de stikstofoxiden adsorberen.

Tabel 3: Concentratie aan koolmonoxide en stikstofoxide gemeten in de atmosfeer van de kruitkisten.

Kruitkist, lotnummer	Koolmonoxide (CO, in ppm)	Stikstofoxiden (NO <sub>x</sub> , in ppm)	Stikstofdioxide (NO <sub>2</sub> , in ppm)
Z 4092	1200	0,5	< 0,2
Z 4092	200	0,5	< 0,2
PB 55-26	1500-1600	0,2	< 0,2
PB 55-26	1300	< 0,2	< 0,2
RP 54-13	200	0,5	< 0,2
RP 54-13	>1500-2000	0,5	< 0,2
TE 55-4	500	< 0,2	< 0,2
TE 55-4	600	< 0,2	< 0,2
RYF 2-1	800	0,2	< 0,2
RYF 2-1	1000	< 0,2	< 0,2
EMZ 82-3	50 <sup>1</sup>	1	< 0,2
EMZ 82-3 <sup>2</sup>	250	1	< 0,2

1 Stuk karton stak uit het deksel; kist niet volledig afgesloten.

2 Kist mogelijk recent open geweest (geconcludeerd op basis van kunststof zegel).

In de dampfase van alle kruitkisten, zoals bepaald door middel van de GC/MS-analyse na thermodesorptie van de adsorptiebuisen, werden relatief grote hoeveelheden diethylether aangetroffen (orde van grootte: 2 tot 5 mg/m<sup>3</sup>). Daarnaast waren in kleinere hoeveelheden een grote verscheidenheid aan organische verbindingen aanwezig, waaronder aldehyden, esters, ketonen, een aantal terpenen en andere alifatische en aromatische koolwaterstoffen (zie tabel 4). Bij lot RP54-13 en TE 55-4 werd een organische chloorverbinding, trichloorethyleen, aangetroffen. De hoeveelheden van deze verbindingen in de dampfase van de munitiekisten bedroeg minder dan 1 mg/m<sup>3</sup>, met uitzondering van het extract van lotnummer RYF 2-1 waarin (carcinogeen) benzeen werd aangetroffen in een gehalte van ongeveer 2 mg/m<sup>3</sup>. Als controle werden tevens onbeladen adsorptiebuisjes geanalyseerd.

Tabel 4: De voornaamste organische verbindingen aangetroffen in de dampfase van de munitiekisten, met de bijbehorende MAC-waarde.

Piek nr.	Component	Z 4092	PB 55-26	Lotnummer		RYF 2-1	TPA 1-23	MAC-waarde/ (mg/m <sup>3</sup> )
				RP 54-13	TE 55-4			
1	aceetaldehyde	x	x	x	x			180
2	diethylether + ethanol	xx	xx	xx	xx	xx	x	808 1000
3	ethylisopropylether			x			x	
4	butanal	x		x			x	
5	2-ethoxypropaan		x	x	x			
6	ethylacetaat	x	x	x	x			550
7	2-methylpropenal			x	x		x	150
8	benzeen		x	x	x	xxx	x	7,5 - H
9	n-butanol		x	x	x	x		45 - C/H
10	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>				x	x		1200
11	trichlooretheen			x	x			555
12	ethoxybutaan		x	x	x	x		
13	ethylpropionaat		x					
14	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		x	x	x	x	x	
15	methylisobutylketon						x	104
16	tolueen		x	x	x	x	x	150
17	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> + C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	x	x			x		
18	n-C <sub>8</sub>		x	x	x	x		1450
19	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>		x					
20	ethylbenzeen		x	x	x			215 - H
21	m/p-xyleen		x	x	x			210 - H
22	o-xyleen		x	x	x			210 - H
23	dibutylether	x				x		
24	n-C <sub>9</sub>		x					1050
25	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	x	x	x	x	x	x	
26	limoneen		x	x	x	x	x	

x = aanwezig; xxx = in relatief sterke mate aanwezig.

/ H: stof wordt door de huid opgenomen.

C: 'ceiling', overschrijding van deze concentratie moet in alle gevallen worden voorkomen.

In bijlage A wordt een chromatogram getoond van de componenten uit de dampfase van een munitiekist met lotnummer RP54-13. De in het chromatogram bij de pieken aangegeven nummers corresponderen met de pieknummers uit tabel 4. Van de verbindingen waarvan een MAC-waarde (zie bijlage C) bekend is, werd deze tevens vermeld.

Het in bijlage A getoonde chromatogram is karakteristiek voor die van de andere lotnummers. De onderlinge verschillen betreffen voornamelijk de piekhoogten en daarmee de concentratie in de dampfase, maar het algemene beeld is dezelfde.

Bij de analyse van de extracties van materialen uit de munitiekisten werden in alle gevallen de verbindingen 2,4-dinitrotolueen, difenylamine en dibutylftalaat aangetroffen (zie tabel 5). Dit zijn componenten van het in de kardoeszakken aanwezige kruit. Deze kruitcomponenten zijn waarschijnlijk afkomstig uit fijne kruitdeeltjes

die op en in de kardoeszak aanwezig waren en aldus ook geëxtraheerd werden. Microscopisch kon bevestigd worden dat deze kruitdeeltjes op de kardoeszakken aanwezig waren.

Andere componenten, die in de extracten in detecteerbare hoeveelheden zijn aangetroffen, waren pentachloorfenol, oliezuur en hogere koolwaterstoffen ( $n\text{-C}_{21}$  tot  $n\text{-C}_{24}$ ). In bijlage B wordt een chromatogram getoond van de componenten uit de munitiekist met lotnummer Z4092. De in het chromatogram bij de pieken vermelde nummers corresponderen met de pieknummers uit tabel 5.

Er werd geen verder onderzoek uitgevoerd naar de afzonderlijke materialen uit de kruitkisten. Het is dan ook niet precies aan te geven uit welk materiaal de aangetroffen verbindingen afkomstig zijn.

De kruitkorrels, in de kleuren geelbruin, donkerbruin, groenzwart en zwart, werden niet afzonderlijk geanalyseerd. Uit de extracten van de materialen uit de verschillende kruitkisten was af te leiden dat het in alle gevallen gaat om een single-base kruit.

Op het materiaal van de kardoeszakken werden in meer of mindere mate zwarte vlekken aangetroffen die de indruk wekten uit teerachtig materiaal te bestaan. Naar deze vlekken is geen afzonderlijk onderzoek uitgevoerd; wel zijn ze met de extractie meegenomen.

*Tabel 5: Organische verbindingen aangetroffen in het extract van materialen uit de munitiekisten.*

Piek nr.	Component	Z 4092	PB 55-26	Lotnummer		RYF 2-1	TPA 1-23
				RP 54-13	TE 55-4		
31	2,4-dinitrotolueen	x	x	x	x	x	x
32	difenylamine	x	x	x	x	x	x
33	pentachloorfenol	x	x			x	x
34	dibutylftalaat	x	x	x	x	x	x
35	oliezuur		x	x	x		
36	$\text{C}_{21} - \text{C}_{24}$	x			x	x	x
37	ftalaat	x	x			x	x

## 5 Opmerkingen

Uit de metingen blijkt dat bij het openen van de munitiekisten met kardoeszakken lucht met relatief hoge concentraties koolmonoxide van meer dan 1500 ppm (0,15 vol.%) kan vrijkomen. De MAC-TGG waarde van koolmonoxide bedraagt 25 ppm; voor een kortdurende blootstelling van 15 min. is deze waarde 150 ppm (zie ook bijlage C). In elf van de twaalf kisten is de gemeten concentratie hoger dan deze beide MAC-waarden.

Na het openen van een kist treedt direct een verdunning van de concentratie van het koolmonoxide op. Wanneer het koolmonoxide zich over de gehele ruimte heeft verspreid, zal de concentratie zeker beneden de MAC-waarde liggen. Echter, hoe snel deze verdunning optreedt en hoelang de medewerkers aan welke concentraties koolmonoxide worden blootgesteld, kan aan de hand van deze metingen niet vastgesteld worden. Daarvoor dienen persoonsgebonden metingen verricht te worden tijdens de daadwerkelijke uitvoering van de werkzaamheden. Wel is het duidelijk dat de medewerkers iedere keer bij het openen van een munitiekist worden onderworpen aan een wolk giftig gas. Dit is op zich een onverantwoorde situatie.

Het koolmonoxide wordt ontwikkeld als gevolg van de ontleding van het kruit dat in de kisten verpakt is. Dit ontledingsproces is bij rookzwakke buskruit op basis van nitrocellulose een normaal proces. De hoeveelheid koolmonoxide in een munitiekist zal mede afhankelijk zijn van de tijdsduur dat de kist gesloten is geweest en de mate van luchtdichtheid. Bij laboratoriumproeven worden wel waarden voor het koolmonoxidegehalte gemeten van enkele procenten.

Ten aanzien van organische verbindingen in de dampfase van de munitiekisten blijkt dat bij geen van de afzonderlijke organische verbindingen, die geïdentificeerd zijn, in de kist zelf de MAC-waarde wordt overschreden. Er dient echter wel bedacht te worden dat we hier een mengsel van een groot aantal verbindingen hebben, waarbij rekening gehouden moet worden met een additief schadelijk effect.

De vluchtige organische verbindingen zoals ether, ethanol en ethylacetaat kunnen afkomstig zijn uit het kruit. Deze verbindingen worden wel als oplosmiddel gebruikt bij de kruitbereiding en zijn hieruit niet volledig meer te verwijderen. De geur van deze stoffen is goed waarneembaar en is gedeeltelijk verantwoordelijk voor de 'kruitlucht'.

De herkomst van de andere verbindingen, die in de dampfase van de kisten zijn aangetroffen, is niet duidelijk. Het lijken voor een deel componenten van reinigingsvloeistoffen. Opgemerkt moet worden dat het in de meeste kisten aangetroffen benzeen carcinogeen is. Het gebruik hiervan dient vermeden te worden.

De in de extracten van materialen uit de munitiekisten aangetroffen verbindingen werden niet in de dampfase aangetroffen, althans niet in hoeveelheden die duidelijk boven het achtergrondsignaal uitkwamen. Van deze verbindingen is met name

2,4-dinitrotolueen giftig terwijl het door huidcontact in het menselijk lichaam kan worden opgenomen; de verbinding is verdacht carcinogeen [3, 4]. Het gehalte 2,4-dinitrotolueen in het kruit kan tot circa 10% bedragen. Of de verbinding vanuit het kruit in het materiaal van de kardoeszakken is gediffundeerd, kan uit dit onderzoek niet opgemaakt worden. Wel is het zo dat fijne kruitdeeltjes (kruitstof) op en in het materiaal van de kardoeszak aanwezig zijn en via de gaten in het weefsel ook aan de buitenkant kunnen komen.

Het is dan ook raadzaam bij het hanteren van de kardoeszakken en andere materialen uit de munitiekisten handschoenen te dragen.

De herkomst van het bij enkele lotnummers aangetroffen pentachloorfenol is onduidelijk. Het is een zeer toxische verbinding die bekend is als houtconserveeringsmiddel. Het kan via huidcontact in het lichaam opgenomen worden en werkt irriterend op de huid [3, 4]. Uit het onderzoek valt niet op te maken uit welk materiaal uit de munitiekist het afkomstig is. Daarvoor zouden de materialen afzonderlijk geëxtraheerd moeten worden; dat is niet gebeurd. Een voorzichtige schatting is dat totaal enkele milligrammen pentachloorfenol in de kist aanwezig kunnen zijn.

Oliezuur werd aangetroffen bij lotnummers PB 55-26, RP 54-13 en TE 55-4. Bij deze zelfde lotnummers bevindt zich vilt met pakpapier in de munitiekisten. Mogelijk is het dus uit het vilt of het pakpapier afkomstig. De stof is op zich niet erg schadelijk maar kan wel irriterend op de ogen en de huid werken [4].

## 6 Conclusies

- In de dampfase in de munitiekisten met kardoeszakken wordt koolmonoxide aangetoond in een concentratie van meer dan 1500 ppm (0,15 vol.%). De concentratie koolmonoxide in de kisten is daarmee veel hoger dan de MAC-waarden van 150 ppm voor een blootstelling gedurende 15 minuten. De hoogte van de concentratie is mede afhankelijk van de periode dat de kist gesloten geweest is.
- Na het openen van een kist treedt direct een verdunning van de concentratie van het koolmonoxide op. Hoe snel deze verdunning optreedt en hoelang de medewerkers aan welke concentraties koolmonoxide worden blootgesteld, kan aan de hand van de metingen niet vastgesteld worden. Daarvoor dienen persoonsgebonden metingen verricht te worden tijdens de daadwerkelijke uitvoering van de werkzaamheden.  
Bekend is dat koolmonoxide bij een concentratie van meer dan 200 ppm gedurende 2 à 3 uur serieuze hoofdpijnlachten kan veroorzaken.
- Bij het openen van een munitiekist met kardoeszakken worden de medewerkers onderworpen aan een wolk giftig gas. Het is onverantwoordelijk om dit zonder afzuiging of voldoende ventilatie te doen.
- In de dampfase van alle munitiekisten met kardoeszakken werden een reeks organische verbindingen aangetroffen, waaronder enkele vluchtige oplosmiddelen (mogelijk afkomstig uit het kruit) en enkele reinigingsmiddelen. De herkomst hiervan is niet bekend. Geen van de aangetroffen verbindingen was op zich in een schadelijke concentratie aanwezig. Onder de aangetroffen componenten bevond zich ook het carcinogene benzeen; het gebruik hiervan dient voorkomen te worden.
- Extractie van materialen uit de kisten toonde de aanwezigheid aan van de toxische verbindingen 2,4-dinitrotolueen en difenylamine en de zeer toxische verbinding pentachloorfenol. De eerste twee zijn componenten van het kruit, de herkomst van het pentachloorfenol is onbekend. Zowel dinitrotolueen als pentachloorfenol kunnen via huidcontact in het menselijk lichaam opgenomen worden. Er is sprake van een cumulatief effect. Pentachloorfenol is verdacht carcinogeen, terwijl dinitrotolueen in sommige landen ook als verdacht carcinogeen beschouwd wordt [2-4].
- Het optreden van huidirritatie is een complex verschijnsel dat vooral afhankelijk is van de gevoeligheid van de betreffende persoon. Het is dan niet zonder meer aan te geven of de werkzaamheden met de kisten hiervoor verantwoordelijk geweest zijn.

## **7      Aanbevelingen**

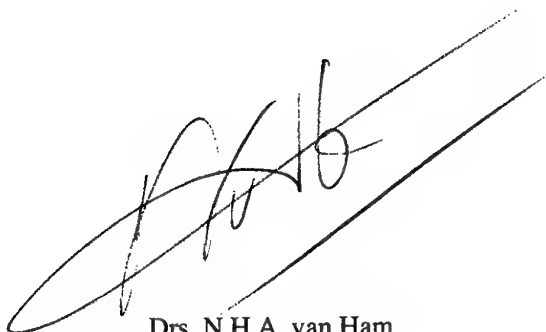
- Bij het openen van een munitiekist met kardoeszakken worden de medewerkers onderworpen aan een wolk giftig gas. Het is onverantwoordelijk om dit zonder afzuiging of voldoende ventilatie te doen. Het openen van de munitiekisten dient onder omstandigheden met afdoende ventilatie of afzuiging te geschieden.
- Gezien de aanwezigheid van giftige chemische verbindingen die via de huid in het menselijk lichaam worden opgenomen, verdient het aanbeveling de materialen uit een munitiekist met kardoeszakken met geschikte handschoenen uit de kist te halen.



## 8 Referenties

- 1 Groeneveld, F.R.,  
Arbo-onderzoek kruitkisten,  
TNO-rapport PML 1996-A98, februari 1997.
- 2 De Nationale MAC-lijst 1996,  
Publicatieblad P 145, 11e druk, 1996,  
Arbeidsinspectie.
- 3 Richard, J. en Lewis, Sr.,  
Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials,  
8th Ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1992.
- 4 Chemiekaarten 1997,  
12e druk,  
Uitgave van NIA TNO, Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie/VNCI, Samson H.D. Tjeenk Willink, Alphen aan den Rijn 1996.

## 9 Ondertekening

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Drs. N.H.A. van Ham  
Projectleider

A handwritten signature in black ink, featuring a series of vertical, slightly wavy strokes followed by a long horizontal stroke.

Drs. R. Eerligh  
Auteur

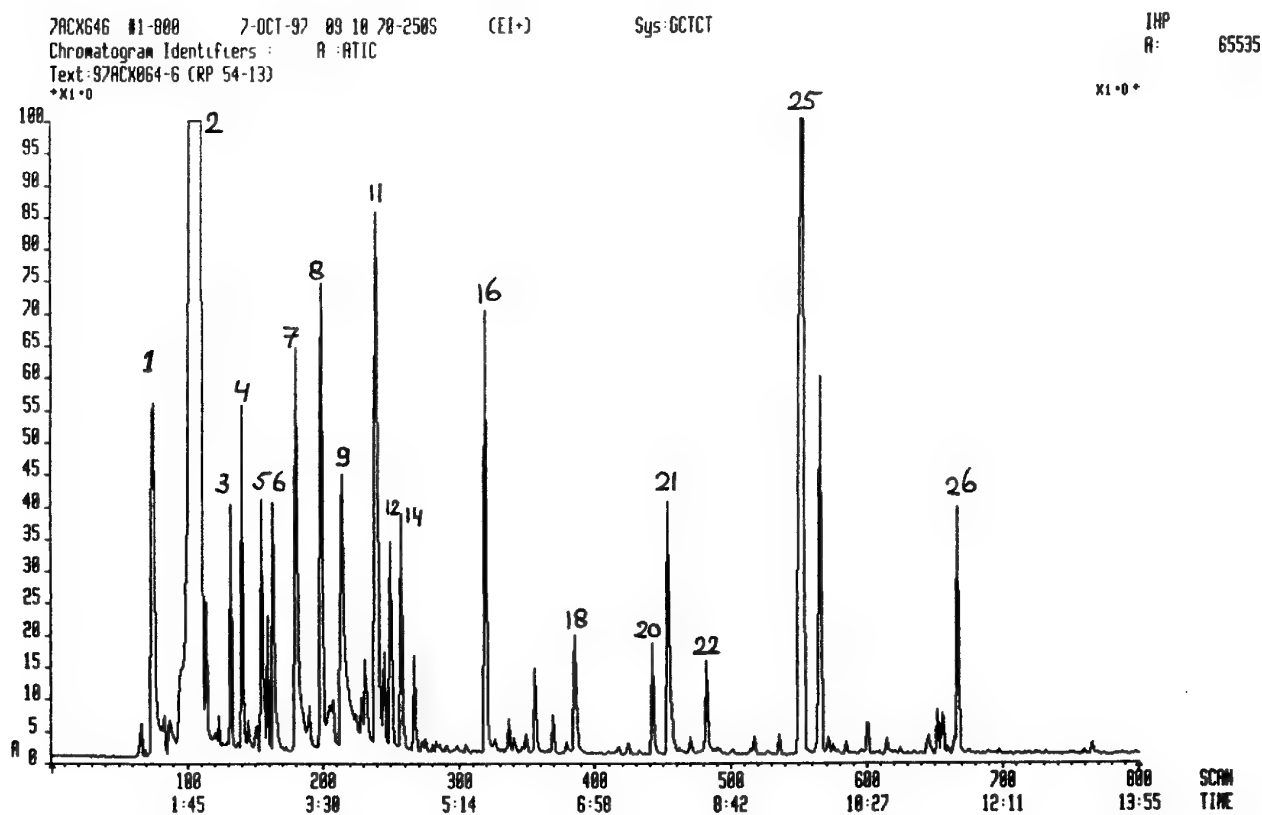
A handwritten signature in black ink, showing a large, rounded loop at the top and a long, straight horizontal stroke below it.

Ing. F.R. Groeneveld  
Auteur

---

## Bijlage A      Chromatogram van de organische verbindin- gen na thermodesorptie van de adsorptiebuis

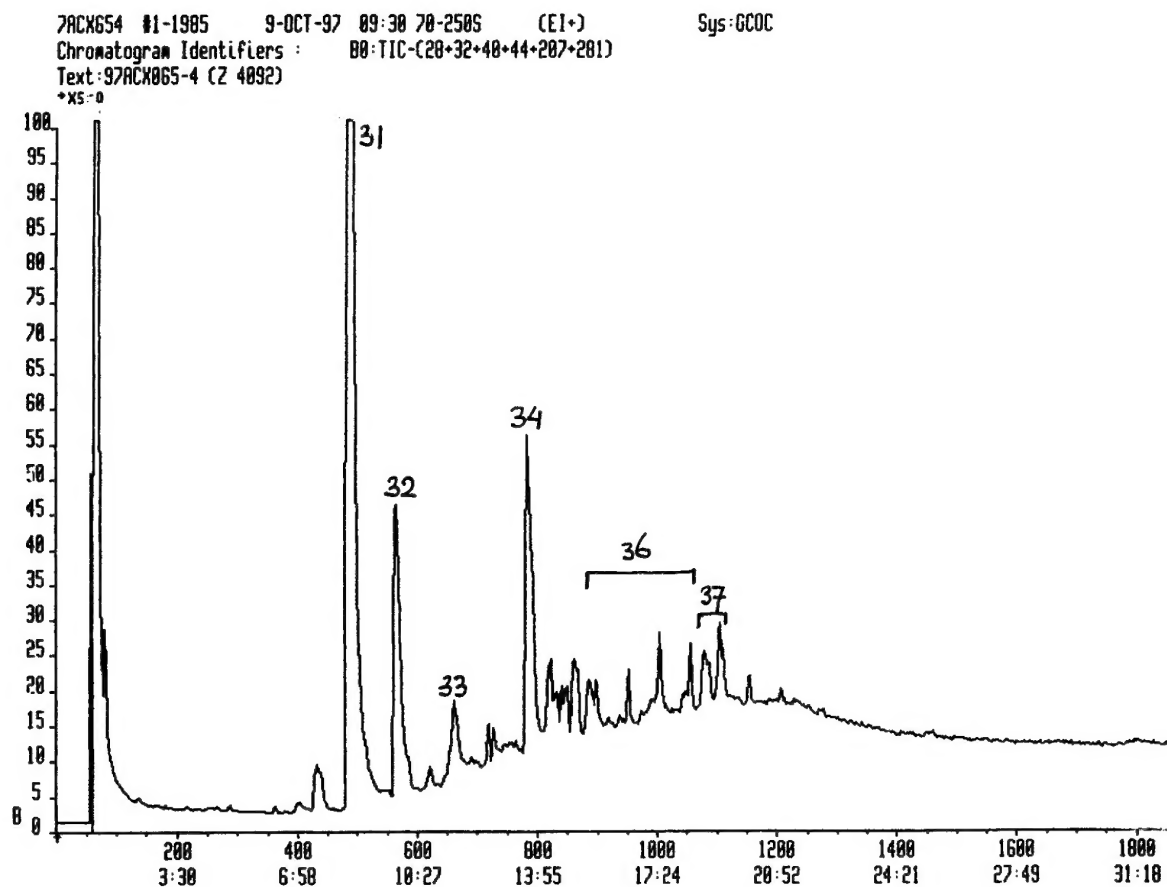
In figuur A.1 wordt het chromatogram met de organische verbindingen, die met een adsorptiebuis uit de munitiekist met lotnummer RP54-13 zijn bemonsterd, gegeven. Dit chromatogram is representatief voor die van de andere kruutkisten. Zie voor de corresponderende componenten tabel 4.



Figuur A.1: Chromatogram met de organische verbindingen uit munitiekist lot RP54-13.

## Bijlage B      Chromatogram van de organische verbindingen in het extract van de materialen uit de munitiekist

In figuur B.1 wordt het chromatogram getoond met de organische verbindingen die in het extract van de materialen uit de munitiekist met lotnummer Z4092 zijn aangetroffen. Dit chromatogram is representatief voor die van de andere kruutkisten. Zie voor de corresponderende componenten tabel 5.



Figuur B.1: Het chromatogram met de organische verbindingen uit het extract van de materialen uit de munitiekist lot Z4092.

## Bijlage C      MAC-waarde

Bij het beoordelen van arbeidshygiënische situaties wordt gebruikgemaakt van MAC-waarden. Een MAC-waarde is een bestuurlijk vastgestelde Maximale Aanvaarde Concentratie van een gas, damp, nevel of van een stofvormig agens in de lucht op de werkplek [2].

De MAC-waarde geldt als een tijdgewogen gemiddelde voor een achturige werkdag (MAC-TGG), dat wil zeggen bij een blootstelling tot acht uur per dag en niet meer dan veertig uur per week gedurende een arbeidzaam leven. Bij overschrijding van deze blootstellingsduur dient een overeenkomstig verlaagde MAC-TGG te worden gehanteerd.

Tijdgewogen gemiddelden laten kortdurende overschrijdingen toe, vooropgesteld dat het tijdgewogen gemiddelde over de werkdag niet wordt overschreden. De hoogte van de toegestane overschrijding is voor slechts enkele stoffen vastgesteld als tijdgewogen gemiddelde over 15 minuten. Het voornemen bestaat om voor die stoffen waarvoor (nog) geen MAC-TGG voor 15 minuten is vastgesteld als richtsnoer een factor 2 te hanteren met betrekking tot de MAC-TGG voor een blootstelling tot 8 uur.

Bij vermelding van MAC-C (Ceiling) moet overschrijding van deze concentratie in alle gevallen worden voorkomen.

De MAC-waarde geldt in principe slechts voor blootstelling aan de zuivere stof en is niet zonder meer toepasbaar op een bestanddeel van een mengsel van stoffen. Het kan voorkomen dat de schadelijke werking van een mengsel de som is van die van de afzonderlijke stoffen. Maar ook kan de schadelijke werking van de afzonderlijke stoffen soms aanzienlijk worden versterkt of juist verzwakt.

Bij mensen kunnen relatief grote verschillen in gevoeligheid optreden. Om die reden is het mogelijk dat sommige mensen bij waarden beneden de MAC-waarde enige hinder of schade van bepaalde stoffen ondervinden.

De MAC-TGG waarde van koolmonoxide bedraagt 25 ppm. Daarnaast geldt voor koolmonoxide voor een arbeidsperiode korter dan 8 uur per dag de volgende toegestane concentraties:

- maximaal 150 ppm gedurende 15 minuten;
- maximaal 120 ppm gedurende 30 minuten;
- maximaal 60 ppm gedurende 60 minuten;

mits gedurende de werkdag bij de arbeid geen verdere blootstelling plaatsvindt.

Koolmonoxide kan bij een concentratie van meer dan 200 ppm gedurende 2 à 3 uur serieuze hoofdpijnlachten veroorzaken.

De MAC-TGG voor stikstofdioxide en stikstofmonoxide bedragen respectievelijk 2 ppm en 25 ppm.

ONGERUBRICEERD  
**REPORT DOCUMENTATION PAGE**  
(MOD-NL)

<b>1. DEFENCE REPORT NO. (MOD-NL)</b> TD97-0307	<b>2. RECIPIENT'S ACCESSION NO.</b>	<b>3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO.</b> PML 1997-A80		
<b>4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO.</b> 214097712	<b>5. CONTRACT NO.</b> A96KL418	<b>6. REPORT DATE</b> December 1997		
<b>7. NUMBER OF PAGES</b> 21 (incl. 3 annexes, excl. RDP & distribution list)	<b>8. NUMBER OF REFERENCES</b> 4	<b>9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED</b> Final		
<b>10. TITLE AND SUBTITLE</b> Exposure to the atmosphere of gunpowder cases II. (Arbo-onderzoek kruutkisten 2)				
<b>11. AUTHOR(S)</b> R. Eerligh F.R. Groeneveld				
<b>12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES)</b> TNO Prins Maurits Laboratory, P.O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, The Netherlands Lange Kleiweg 137, Rijswijk, The Netherlands				
<b>13. SPONSORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES)</b> KL, staf 710, IL/Bur. IMA P.O. Box 9019, 7300 EA, Apeldoorn				
<b>14. SUPPLEMENTARY NOTES</b> The classification designation Ongerubriceerd is equivalent to Unclassified.				
<b>15. ABSTRACT (MAXIMUM 200 WORDS (1044 BYTE))</b> During the control of boxes with cartridge bags complaints of headache were reported. In the atmosphere in the boxes concentrations of carbon monoxide of more than 1500 ppm were measured. These values are far above the TWA-value of 150 ppm for a 15 min exposure. After opening the boxes a dilution will take place. However, it is unknown how long the personnel is exposed to substantial carbon monoxide concentrations. The boxes should only be opened with sufficient ventilation. In the gas phase inside the boxes a lot of organic compounds in low concentrations could be identified. In the extracts of some components from the boxes (cardboard, paper, felt, bag material) the toxic compounds 2,4-dinitrotoluene (a propellant component) and pentachlorophenol were identified. It was advised to wear gloves during the unpacking of the boxes.				
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top;"><b>16. DESCRIPTORS</b> Boxes (containers) Ammunition Measurements Vapors Nitrogen oxides Carbon monoxide</td><td style="width: 50%; vertical-align: top;"><b>DESCRIPTORS</b> Organic compounds Toxicity Environmental hygiene Exposure Personnel</td></tr></table>			<b>16. DESCRIPTORS</b> Boxes (containers) Ammunition Measurements Vapors Nitrogen oxides Carbon monoxide	<b>DESCRIPTORS</b> Organic compounds Toxicity Environmental hygiene Exposure Personnel
<b>16. DESCRIPTORS</b> Boxes (containers) Ammunition Measurements Vapors Nitrogen oxides Carbon monoxide	<b>DESCRIPTORS</b> Organic compounds Toxicity Environmental hygiene Exposure Personnel			
<b>17a. SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT)</b> Ongerubriceerd	<b>17b. SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE)</b> Ongerubriceerd	<b>17c. SECURITY CLASSIFICATION (OF ABSTRACT)</b> Ongerubriceerd		
<b>18. DISTRIBUTION AVAILABILITY STATEMENT</b> Unlimited Distribution		<b>17d. SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES)</b> Ongerubriceerd		

Distributielijst \*

- 1\*/2\* DWOO
- 3 DWOO
- 4 HWO-KL
- 5\* HWO-KLu
- 6\* HWO-KM
- 7\* HWO-CO
- 8 KL, staf 710, IL/Bur. IMA  
A.J. Böhmer
- 9 Bureau TNO-DO
- 10\* Bureau TNO-DO, accountcoördinator KL
- 11/13 Bibliotheek KMA
- 14\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
Prof. dr. F.N. Hooge
- 15\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
Prof. dr. U.A. Th. Brinkman
- 16 TNO-PML, Directie; daarna reserve
- 17 TNO-PML, Hoofd Divisie Toxische Stoffen  
Dr. ir. J. Medema
- 18/21 TNO-PML Divisie Toxische Stoffen, Groep Analyse Toxische en Explosieve Stoffen  
Dr. ir. M.S. Nieuwenhuizen, Drs. N.H.A. van Ham, Drs. R. Eerligh en  
Ing. F.R. Groeneveld
- 22 TNO-PML, Documentatie
- 23 TNO-PML, Archief

---

\* De met een asterisk (\*) gemerkte instanties/personen ontvangen uitsluitend de titelpagina, het managementuittreksel, de documentatiepagina en de distributielijst van het rapport.